

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

Rec'd PCT/PTO 28 FEB 2005

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
25. März 2004 (25.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/024722 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 403/04,  
A01N 43/58

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/009122

(22) Internationales Anmeldedatum:  
18. August 2003 (18.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 39 480.6 28. August 2002 (28.08.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-  
SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789  
Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUCHS, Rainer  
[DE/DE]; Am Rohm 107, 42113 Wuppertal (DE). MAU-  
RER, Fritz [DE/DE]; Brahmsstr. 36, 40789 Monheim  
(DE). KONZE, Jörg [DE/DE]; Magazinstr. 61, 51147  
Köln (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE  
AKTIENGESELLSCHAFT; Law and Patents, Patents  
and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

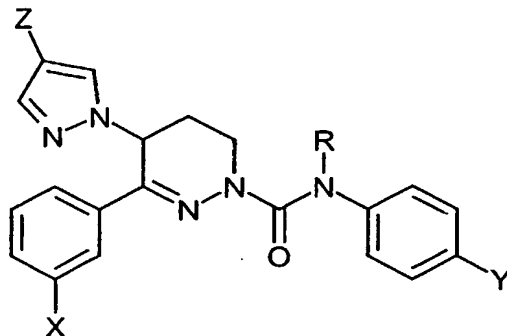
## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TETRAHYDROPYRIDAZINE DERIVATIVES HAVING A PESTICIDAL EFFECT

(54) Bezeichnung: TETRAHYDROPYRIDAZIN-DERIVATE MIT PESTIZIDER WIRKUNG



(I)

(57) Abstract: Disclosed are novel tetrahydropyridazine derivatives of formula (I), in which R, X, Y, and Z have the meanings indicated in the description, several methods for producing said substances, and the use thereof for controlling pests.

(57) Zusammenfassung: Neue Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I) in welcher R, X, Y und Z die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, mehrere Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen.

## TETRAHYDROPYRIDAZIN-DERIVATE MIT PESTIZIDER WIRKUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Tetrahydropyridazin-Derivate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

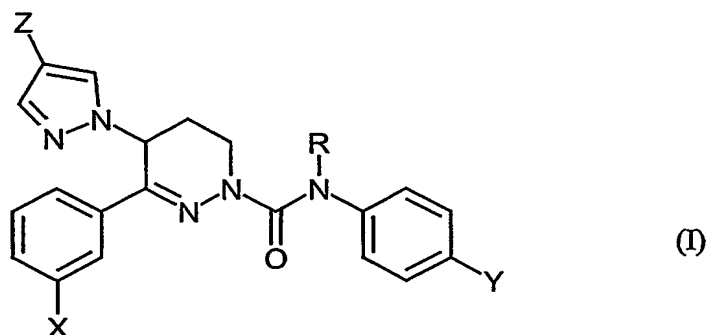
5

Es ist bekannt, dass bestimmte Tetrahydropyridazincarboxamide eine gute Wirksamkeit gegen tierische Schädlinge zeigen (vgl. z.B. DE-A 43 03 658, WO 91/17983, und DE-A 101 36 066).

10

Die Wirkungshöhe bzw. Wirkungsdauer dieser vorbekannten Verbindungen ist jedoch, insbesondere bei bestimmten Organismen oder bei niedrigen Anwendungskonzentrationen nicht in allen Anwendungsgebieten völlig zufriedenstellend.

Es wurden neue Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I) gefunden,



15

in welcher

R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxycarbonyl, Alkenyl, Alkynyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

X für Cyano, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl steht,

20

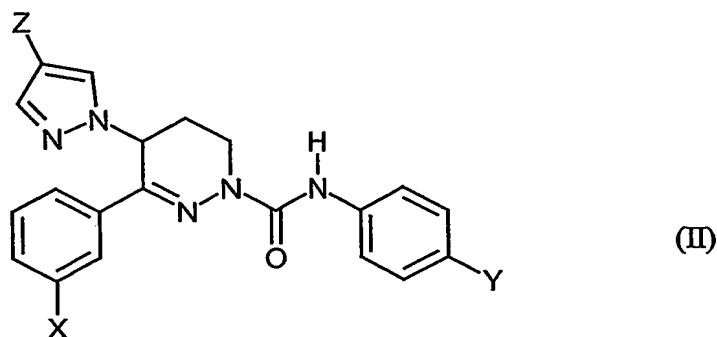
Y für Cyano, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl steht, und

Z für Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl oder Dialkylaminocarbonyl steht,

25

Weiterhin wurde gefunden, dass man die Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I) erhält, indem man

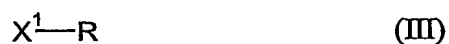
(a) Tetrahydropyridazine der Formel (II)



in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Verbindungen der Formel (III)



in welcher

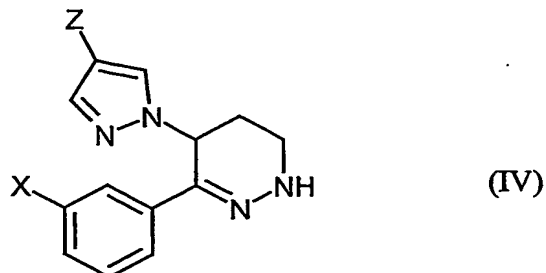
$X^1$  für Halogen oder die Gruppierung  $R-O-SO_2-O-$  steht und

R die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und  
gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umgesetzt,

oder

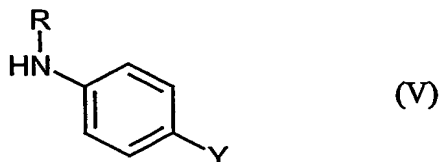
(b) Tetrahydropyridazine der Formel (IV)



in welcher

X und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

mit N-substituierten Arylaminen der Formel (V)



in welcher

R und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

in Gegenwart eines reaktiven Kohlensäure-Derivates der Formel (VI)



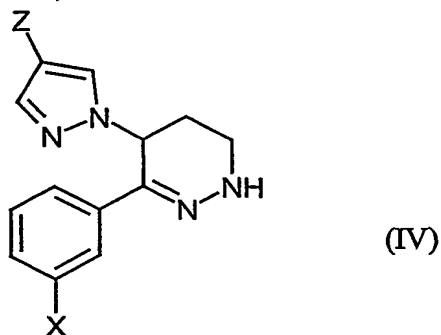
in welcher

$X^2$  und  $X^3$  gleich oder verschieden sind und für Halogen, Alkoxy, Halogenalkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umgesetzt,

oder

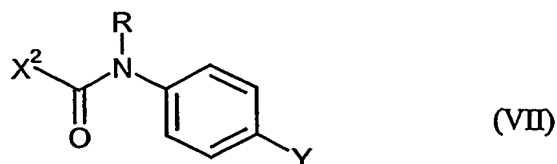
(c) Tetrahydropyridazine der Formel (IV)



in welcher

X und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

mit Carbamidsäure-Derivaten der Formel (VII)



in welcher

R, X<sup>2</sup> und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und  
gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel um-  
setzt.

10 Schließlich wurde gefunden, dass die neuen Tetrahydropyridazin-Derivate der For-  
mel (I) stark ausgeprägte biologische Eigenschaften besitzen und vor allem zur Be-  
kämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und  
Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz so-  
wie auf dem Hygienesektor vorkommen, geeignet sind.

15

Die erfindungsgemäßen Tetrahydropyridazin-Derivate sind durch die Formel (I) all-  
gemein definiert.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend erwähnten  
Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert:

20

R steht bevorzugt für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Halo-  
gen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl sub-  
stituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Alkoxycarbonyl mit bis  
zu 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halo-  
gen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffato-  
men, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl  
substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlen-  
stoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoff-  
atomen im Alkylteil.

25

- X steht bevorzugt für Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfinyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfonyl, wobei die Halogenalkylgruppen jeweils 1 bis 5 gleiche oder verschiedene Halogen-Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom enthalten.
- 5 Y steht bevorzugt für Cyano, Halogen; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfinyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfonyl, wobei die Halogenalkylgruppen jeweils 1 bis 5 gleiche oder verschiedene Halogen-Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom
- 10 enthalten.
- Z steht bevorzugt für Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, wobei die Halogenalkylgruppen jeweils 1 bis 5 gleiche oder verschiedene Halogen-Substituenten aus der Reihe
- 15 Fluor, Chlor und Brom enthalten; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino-carbonyl oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-amino-carbonyl.
- R steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyl,
- 20 Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substitu-
- 25 iertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl.
- X steht besonders bevorzugt für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Me-
- 30 thylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl.

- Y steht besonders bevorzugt für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl.
- 5 Z steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl oder Dimethylaminocarbonyl.
- 10 R steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor und/oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl.
- 15 X steht ganz besonders bevorzugt für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl.
- 20 Y steht ganz besonders bevorzugt für Cyano, Fluor; Chlor, Brom, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl.
- 25 Z steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio.

30 Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher R für Cyanomethyl oder Cyanoethyl, besonders bevorzugt für Cyanomethyl steht.

Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher R für Methoxycarbonyl steht.

Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher R für Methyl oder Ethyl steht.

Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher R für Methoxymethyl steht.

5 Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher X für Cyano steht.

Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher X für Trifluormethyl steht.

10 Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher X für Halogen, besonders bevorzugt für Fluor, Chlor oder Brom steht.

Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher R für Cyanomethyl und X für Trifluormethyl steht.

Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher Z für Cyano steht.

15 Außerdem bevorzugt sind Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I), in welcher Z für Halogen, besonders bevorzugt für Chlor oder Brom, ganz besonders bevorzugt für Chlor steht.

20 Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen bzw. Erläuterungen gelten für die Endprodukte und für die Ausgangs- und Zwischenprodukte entsprechend. Diese Restdefinitionen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Vorzugsbereichen, beliebig kombiniert werden.

25 Erfindungsgemäß bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

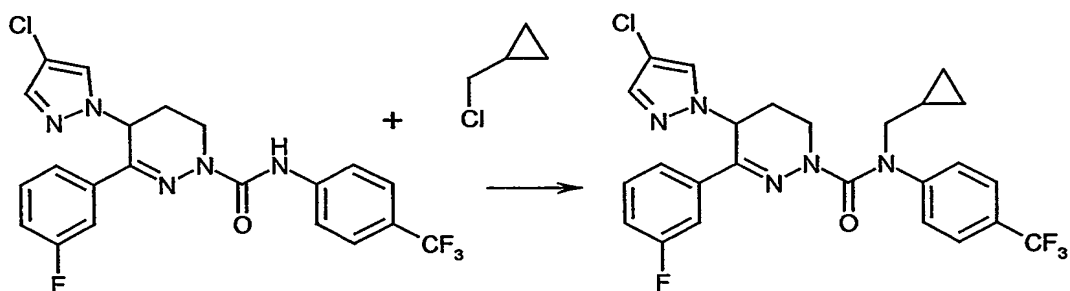
Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.



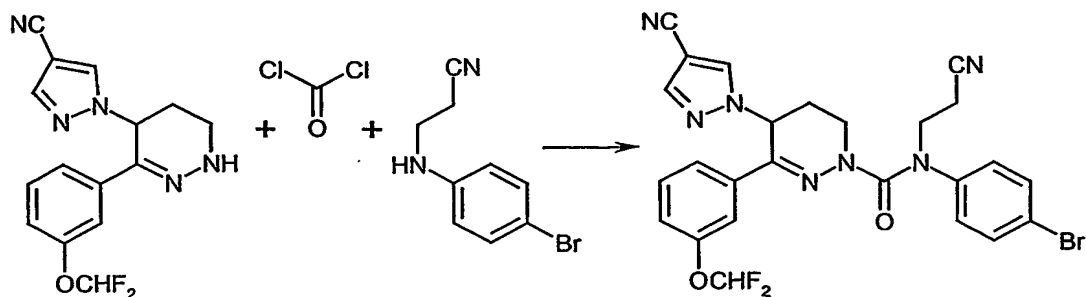
Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

- 5 In den oben und nachstehend aufgeführten Restdefinitionen sind Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl - auch in Verbindung mit Heteroatomen wie Alkoxy - soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

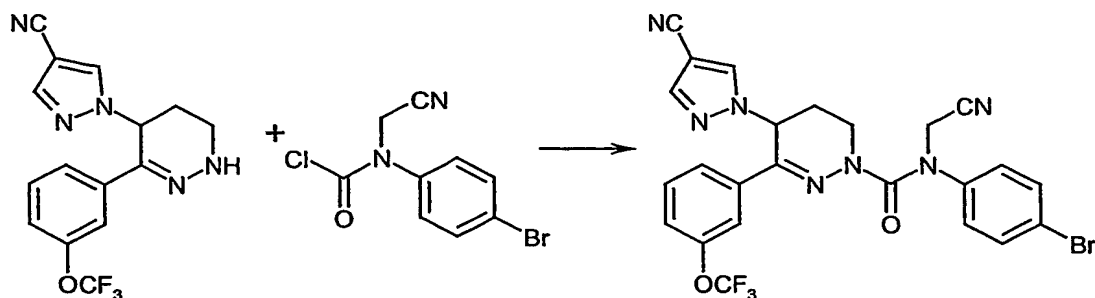
10 Verwendet man beispielsweise 4-(4-Chlor-pyrazol-1-yl)-3-(3-fluor-phenyl)-1-(4-trifluormethyl-phenyl-amino-carbonyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin und Chlormethylcyclopropan als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



- 15 Verwendet man beispielsweise 4-(4-Cyano-pyrazol-1-yl)-3-(3-difluormethoxy-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin, N-(2-Cyano-ethyl)-4-brom-anilin und Phosgen als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:



- 20 Verwendet man beispielsweise 4-(4-Cyano-pyrazol-1-yl)-3-(3-trifluormethoxy-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-pyridazin und 4-Bromphenyl(cyanomethyl)carbaminchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden:

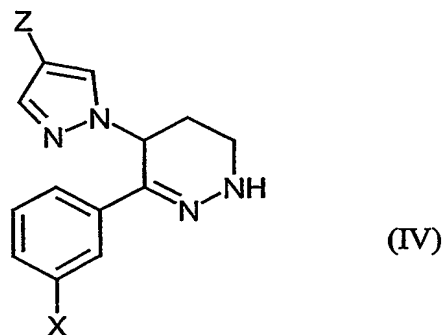


Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Tetrahydropyridazine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. Die Tetrahydropyridazine der Formel (II) sind Gegenstand von DE-A 101 36 066.

5

Man erhält die Tetrahydropyridazine der Formel (II) beispielsweise, indem man

(d) Tetrahydropyridazine der Formel (IV)

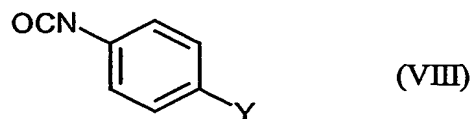


10

in welcher

X und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

mit Isocyanaten der Formel (VIII)



15

in welcher

Y die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (d) wird vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-ke-ton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril oder Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon sowie Dimethylsulf-oxid, Tetramethylensulfon oder Hexamethylenphosphorsäuretriamid.

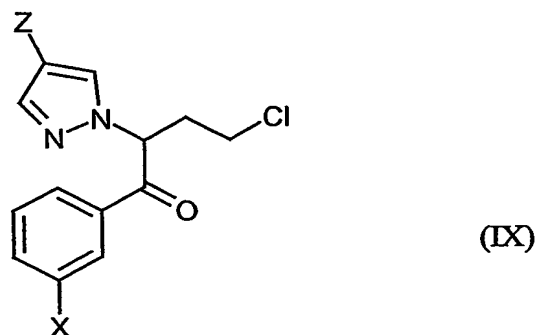
Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (d) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Verbindungen der Formel (III) sind bekannte organische Syntheschemikalien. Soweit X<sup>1</sup> für Halogen steht, bedeutet es vorzugsweise Chlor, Brom oder Iod.

Die bei den erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Tetrahydropyridazine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. Die Tetrahydropyridazine der Formel (IV) sind Gegenstand von DE-A 101 36 066.

Die Tetrahydropyridazine der Formel (IV) können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden, indem man

(e)  $\omega$ -Chlor-ketone der Formel (IX)



in welcher

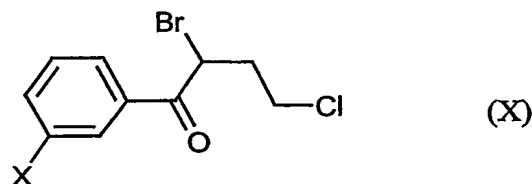
X und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

mit Hydrazinhydrat ( $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ ), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie beispielsweise Ethanol, bei Temperaturen zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $50^\circ\text{C}$  umsetzt (vgl. auch die Herstellungsbeispiele).

10 Die  $\omega$ -Chlor-ketone der Formel (IX) sind ebenfalls Gegenstand von DE-A 101 36 066. Sie können in allgemein bekannter Art und Weise erhalten werden, indem man

(f) Dihalogenketone der Formel (X)

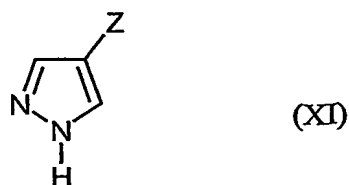


15

in welcher

X die oben angegebenen Bedeutungen hat,

mit bekannten Pyrazolen der Formel (XI)



20

in welcher

Z die oben angegebenen Bedeutungen hat,

5 vorzugsweise in Form der Hydrogenhalogenide (z.B. Hydrochloride), gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittel (z.B. Acetonitril, Aceton oder N,N-Dimethylformamid) und gegebenenfalls in Gegenwart von Basen (z.B. Kalium- oder Calciumcarbonat, Natrium- oder Kalium-t-butylat, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydrid, Triethylamin oder Ethyl-diisopropylamin), bei Temperaturen von  $-20^{\circ}\text{C}$  bis  $+40^{\circ}\text{C}$  umgesetzt (vgl. auch die Her-

10 stellungsbeispiele).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden N-substituierten Arylamine der Formel (V) sind bekannte organische Syntheschemikalien.

15

Die außerdem zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Kohlensäurederivate der Formel (VI) sind bekannte Syntheschemikalien. In Formel (VI) stehen  $\text{X}^2$  und  $\text{X}^3$  vorzugsweise für Chlor oder Trichlormethoxy. Als Beispiele für die Verbindungen der Formel (VI) seien Phosgen,

20 Diphosgen und Triphosgen genannt.

25

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Carbamidsäure-Derivate der Formel (VII) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A 24 29 523, US 3,991,071, US 4,154,945, DE-A 25 36 192, US 3,925,397, US 4,033,972). In Formel (VII) haben R und Y bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt diejenigen Bedeutungen, die oben bei der Definition der entsprechenden Gruppen für die Verbindungen der Formel (I) als bevorzugt, als besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt angegeben sind;  $\text{X}^2$  steht vorzugs-

30 weise für Halogen, insbesondere für Chlor.

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) zur Herstellung der Verbindungen

der Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel kommen im Allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- -acetate, -amide, 5 -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch 10 basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 15 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8 Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

Die erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) werden vorzugsweise unter Verwendung eines oder mehrerer Verdünnungsmittel durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen praktisch alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise aliphatische und aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Petrolether, Benzin, 20 Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Ethylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, Ether wie Diethyl- und Dibutylether, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, Ketone wie Aceton, Methyl-ethyl-, Methyl-isopropyl- oder Methyl-isobutyl-keton, Ester wie Essigsäuremethylester oder -ethylester, Nitrile wie z.B. Acetonitril oder 25 Propionitril, Amide wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon und Hexamethylphosphorsäuretriamid.

Die Reaktionstemperaturen können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (a), (b) und (c) in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 80°C.

5

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

10

Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren werden die jeweils benötigten Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der jeweils eingesetzten Komponenten in einem größeren Überschuss zu verwenden. Die Aufarbeitung erfolgt bei den erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nach üblichen Methoden (vgl. die Herstellungsbeispiele).

15

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit, günstiger Warmblütertoxizität und guter Umweltverträglichkeit zum Schutz von Pflanzen und Pflanzenorganen, zur Steigerung der Ernteerträge, Verbesserung der Qualität des Erntegutes und zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, in Gärten und Freizeiteinrichtungen, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

20

25

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera* spp.

30

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigera immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa* spp., *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus* spp., *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*, *Blattella germanica*.

5 Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes* spp.

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. *Pediculus humanus corporis*, *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Trichodectes* spp., *Damalinia* spp.

10 Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*, *Thrips palmi*, *Frankliniella accidentalis*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster* spp., *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma* spp.

15 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Aphis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus* spp., *Macrosiphum avenae*, *Myzus* spp., *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca* spp., *Euscelis bilobatus*, *Nephotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus* spp., *Psylla* spp.

20 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella xylostella*, *Malacosoma neustria*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria* spp., *Bucculatrix thurberiella*, *Phyllocnistis citrella*, *Agrotis* spp., *Euxoa* spp., *Feltia* spp., *Earias insulana*, *Heliothis* spp., *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Spodoptera* spp.,  
25 *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris* spp., *Chilo* spp., *Pyrausta nubilalis*, *Ephestia kuehniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clysia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*, *Cnaphalocerus* spp., *Oulema oryzae*.

30 Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Bruchidius obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon cochleariae*, *Diabrotica* spp., *Psylliodes chryso-*



cephala, *Epilachna varivestis*, *Atomaria* spp., *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthonomus* spp., *Sitophilus* spp., *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes* spp., *Trogoderma* spp., *Anthrenus* spp., *Attagenus* spp., *Lyctus* spp., *Meligethes aeneus*, *Ptinus* spp., *Niptus hololeucus*, *Gibbium psyllodes*, *Tribolium* spp., *Tenebrio molitor*, *Agriotes* spp., *Conoderus* spp., *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*, *Lissorhoptrus oryzophilus*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion* spp., *Hoplocampa* spp., *Lasius* spp., *Monomorium pharaonis*, *Vespa* spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Drosophila melanogaster*, *Musca* spp., *Fannia* spp., *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia* spp., *Chrysomya* spp., *Cuterebra* spp., *Gastrophilus* spp., *Hyppobosca* spp., *Stomoxys* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Tabanus* spp., *Tannia* spp., *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia* spp., *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*, *Hylemyia* spp., *Liriomyza* spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus* spp.

Aus der Klasse der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*, *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptruta oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma* spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp., *Hemitarsonemus* spp., *Brevipalpus* spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. *Pratylenchus* spp., *Radopholus similis*, *Ditylenchus dipsaci*, *Tylenchulus semipenetrans*, *Heterodera* spp., *Globodera* spp., *Meloidogyne* spp., *Aphelenchoides* spp., *Longidorus* spp., *Xiphinema* spp., *Trichodorus* spp., *Bursaphelenchus* spp.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch starke Wirksamkeit gegen Schmetterlingsraupen, wie z.B. *Heliothis armigera*, *Plutella xylostella*, *Spodoptera exigua* und *Spodoptera frugiperda*, und gegen Käferlarven, wie z.B. *Phaedon cochleariae*, aus.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaeren oder nicht schützbaeren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen, Injizieren und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methyisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängeln; als Emulgier- und/oder schaum erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden,

wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kepheline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- 5 Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.
- 10 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Der erfindungsgemäße Wirkstoff kann in seinen handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbi-

15 ziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

20

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

**Fungizide:**

- 2-Phenylphenol; 8-Hydroxyquinoline sulfate; Acibenzolar-S-methyl; Aldimorph; Amidoflumet; Ampropylfos; Ampropylfos-potassium; Andoprim; Anilazine; Azaconazole; Azoxystrobin; Benalaxyl; Benodanil; Benomyl; Benthiavalicarb-isopropyl;
- 25 Benzamacril; Benzamacril-isobutyl; Bilanafos; Binapacryl; Biphenyl; Bitertanol; Blasticidin-S; Bromuconazole; Bupirimate; Buthiobate; Butylamine; Calcium polysulfide; Capsimycin; Captafol; Captan; Carbendazim; Carboxin; Carpropamid; Carvone; Chinomethionat; Chlobenthiazole; Chlorfenazole; Chloroneb; Chlorothalonil;
- 30 Chlozolate; Clozylacon; Cyazofamid; Cyflufenamid; Cymoxanil; Cyproconazole; Cyprodinil; Cyprofuram; Dagger G; Debacarb; Dichlofluanid; Dichlone; Dichlorophen; Diclocymet; Diclomezine; Dicloran; Diethofencarb; Difenoconazole; Diflume-

torim; Dimethirimol; Dimethomorph; Dimoxystrobin; Diniconazole; Diniconazole-M; Dinocap; Diphenylamine; Dipyrithione; Ditalimfos; Dithianon; Dodine; Drazoxolon; Edifenphos; Epoxiconazole; Ethaboxam; Ethirimol; Etridiazole; Famoxadone; Fenamidone; Fenapanil; Fenarimol; Fenbuconazole; Fenfuram; Fenhexamid; Fenitropan; Fenoxanil; Fenciclonil; Fenpropidin; Fenpropimorph; Ferbam; Fluazinam; 5 Flubenzimine; Fludioxonil; Flumetover; Flumorph; Fluoromide; Fluoxastrobin; Fluquinconazole; Flurprimidol; Flusilazole; Flusulfamide; Flutolanil; Flutriafol; Folpet; Fosetyl-Al; Fosetyl-sodium; Fuberidazole; Furalaxyl; Furametpyr; Furcarbanil; Furmecyclox; Guazatine; Hexachlorobenzene; Hexaconazole; Hymexazol; Imazalil; Iminobenconazole; Iminoctadine triacetate; Iminoctadine tris(albesilate); Iodocarb; Ipconazole; Iprobenfos; Iprodione; Iprovalicarb; Irumamycin; Isoprothiolane; Isovaledione; Kasugamycin; Kresoxim-methyl; Mancozeb; Maneb; Meferimzone; Mepanipyrim; Mepronil; Metalaxyl; Metalaxyl-M; Metconazole; Methasulfocarb; Methfuroxam; Metiram; Metominostrobin; Metsulfovax; Mildiomycin; Myclobutanil; Myclozolin; 10 Natamycin; Nicobifen; Nitrothal-isopropyl; Noviflumuron; Nuarimol; Ofurace; Orysastrobin; Oxadixyl; Oxolinic acid; Oxpoconazole; Oxycarboxin; Oxyfenthiin; Paclobutrazol; Pefurazoate; Penconazole; Pencycuron; Phosdiphen; Phthalide; Picoxystrobin; Piperalin; Polyoxins; Polyoxorim; Probenazole; Prochloraz; Procymidone; Propamocarb; Propanosine-sodium; Propiconazole; Propineb; Proquinazid; Prothioconazole; Pyraclostrobin; Pyrazophos; Pyrifenox; Pyrimethanil; Pyroquilon; Pyroxyfur; Pyrrolnitrine; Quinconazole; Quinoxifen; Quintozene; Simeconazole; Spiroxamine; Sulfur; Tebuconazole; Tecloftalam; Tecnazene; Tetcyclacis; Tetraconazole; Thiabendazole; Thicyofen; Thifluzamide; Thiophanate-methyl; Thiram; Tioxymid; Tolclofos-methyl; Tolyfluanid; Triadimefon; Triadimenol; Triazbutil; Triazoxide; 20 Tricyclamide; Tricyclazole; Tridemorph; Trifloxystrobin; Triflumizole; Triforine; Triticonazole; Uniconazole; Validamycin A; Vinclozolin; Zineb; Ziram; Zoxamide; (2S)-N-[2-[4-[[3-(4-Chlorphenyl)-2-propinyl]oxy]-3-methoxyphenyl]ethyl]-3-methyl-2-[(methylsulfonyl)amino]-butanamid; 1-(1-Naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion; 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin; 2-Amino-4-methyl-N-phenyl-5-thiazolcarboxamid; 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid; 30 3,4,5-Trichlor-2,6-pyridindicarbonitril; Actinovate; cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol; Methyl-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-

1H-imidazol-5-carboxylat; Monokaliumcarbonat; N-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-cyclopropanecarboxamid; N-Butyl-8-(1,1-dimethylethyl)-1-oxaspiro[4.5]decan-3-amin; Natriumtetrathiocarbonat;

- 5        sowie Kupfersalze und -zubereitungen, wie Bordeaux mixture; Copper hydroxide; Copper naphthenate; Copper oxychloride; Copper sulfate; Cufraneb; Cuprous oxide; Mancopper; Oxine-copper.

**Bakterizide:**

- 10        Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Othilinin, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

**Insektizide / Akarizide / Nematizide:**

- 15        Abamectin, ABG-9008, Acephate, Acequinocyl, Acetamiprid, Acetoprole, Acrinathrin, AKD-1022, AKD-3059, AKD-3088, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Allethrin, Allethrin 1R-isomers, Alpha-Cypermethrin (Alphamethrin), Amidoflumet, Aminocarb, Amitraz, Avermectin, AZ-60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos-methyl, Azinphos-ethyl, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, 20        Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Bacillus thuringiensis strain EG-2348, Bacillus thuringiensis strain GC-91, Bacillus thuringiensis strain NCTC-11821, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Beta-Cyfluthrin, Beta-Cypermethrin, Bifenazate, Bifenthrin, Binapacryl, Bioallethrin, Bioallethrin-S-cyclopentyl-isomer, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bioresmethrin, Bistrifluron, BPMC, Brofenprox, Bromophos-ethyl, 25        Bromopropylate, Bromfenvinfos (-methyl), BTG-504, BTG-505, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Butylpyridaben, Cadusafos, Camphechlor, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, CGA-50439, Chinomethionat, Chlordane, Chlordimeform, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, 30        Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorobenzilate, Chloropicrin, Chlorproxyfen, Chlorpyrifos-methyl, Chlorpyrifos (-ethyl), Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Cypermethrin, Cis-Resmethrin, Cis-Permethrin, Clocy-

thrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidin, Clothiazoben, Codlemone, Couma-  
phos, Cyanofenphos, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cydia pomonella, Cy-  
fluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyphenothrin (1R-trans-isomer),  
Cyromazine, DDT, Deltamethrin, Demeton-S-methyl, Demeton-S-methylsulphon,  
5 Diafenthiuron, Dialifos, Diazinon, Dichlofenthion, Dichlorvos, Dicofol, Dicrotophos,  
Dicyclanil, Diflubenzuron, Dimethoate, Dimethylvinphos, Dinobuton, Dinocap, Di-  
netofuran, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn, DOWCO-439, Eflu-  
silanate, Enamectin, Enamectin-benzoate, Empenthrin (1R-isomer), Endosulfan,  
Entomophthora spp., EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethiprole, Ethion, Ethopro-  
10 phos, Etofenprox, Etoxazole, Etrinfos, Famphur, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbuta-  
tin oxide, Fenfluthrin, Fenitrothion, Fenobucarb, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxyc-  
carb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fensulfothion, Fen-  
thion, Fentrifanil, Fenvalerate, Fipronil, Flonicamid, Fluacrypyrim, Fluazuron, Flu-  
benzimine, Flubrocycythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenerim, Flufenox-  
15 uron, Flufenprox, Flumethrin, Flupyrzofos, Flutenzin (Flufenzine), Fluvalinate,  
Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox (Fluproxy-  
fen), Furathiocarb, Gamma-HCH, Gossyplure, Grandlure, Granuloseviren, Halfen-  
prox, Halofenozide, HCH, HCN-801, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox,  
Hydramethylnone, Hydroprene, IKA-2002, Imidacloprid, Imiprothrin, Indoxacarb,  
20 Iodofenphos, Iprobenfos, Isazofos, Isofenphos, Isoprocarb, Isoxathion, Ivermectin,  
Japonilure, Kadethrin, Kernpolyederviren, Kinoprene, Lambda-Cyhalothrin, Lindane,  
Lufenuron, Malathion, Mecarbam, Mesulfenfos, Metaldehyd, Metam-sodium, Me-  
thacrifos, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride,  
Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoprene, Methoxychlor, Methoxy-  
25 fenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, MKI-  
245, MON-45700, Monocrotophos, Moxidectin, MTI-800, Naled, NC-104, NC-170,  
NC-184, NC-194, NC-196, Niclosamide, Nicotine, Nitenpyram, Nithiazine, NNI-  
0001, NNI-0101, NNI-0250, NNI-9768, Novaluron, Noviflumuron, OK-5101, OK-  
5201, OK-9601, OK-9602, OK-9701, OK-9802, Omethoate, Oxamyl, Oxydemeton-  
30 methyl, Paecilomyces fumosoroseus, Parathion-methyl, Parathion (-ethyl), Perme-  
thrin (cis-, trans-), Petroleum, PH-6045, Phenothrin (1R-trans isomer), Phenthoate,  
Phorate, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phosphocarb, Phoxim, Piperonyl

butoxide, Pirimicarb, Pirimiphos-methyl, Pirimiphos-ethyl, Prallethrin, Profenofos, Promecarb, Propaphos, Propargite, Propetamphos, Propoxur, Prothiofos, Prothoate, Protrifenbute, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridalyl, Pyridaphenthion, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinalphos, Resmethrin, RH-5849, Ribavirin, RU-12457, RU-15525, S-421, S-1833, Salithion, Sebufos, SI-0009, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Spiromesifen, Sulfluramid, Sulfotep, Sulprofos, SZI-121, Tau-Fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimfos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temiviphos, Terbam, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetramethrin (1R-isomer), Tetrasul, Theta-Cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thiometon, Thiosultap-sodium, Thuringiensin, Tolfenpyrad, Tralocythrin, Tralomethrin, Transfluthrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Vaniliprole, Verbutin, Verticillium lecanii, WL-108477, WL-40027, YI-5201, YI-5301, YI-5302, XMC, Xylcarb, ZA-3274, Zeta-Cypermethrin, Zolaprofos, ZXI-8901, die Verbindung 3-Methyl-phenyl-propylcarbamat (Tsumacide Z), die Verbindung 3-(5-Chlor-3-pyridinyl)-8-(2,2,2-trifluorethyl)-8-azabicyclo-[3.2.1]octan-3-carbonitril (CAS-Reg.-Nr. 185982-80-3) und das entsprechende 3-endo-Isomere (CAS-Reg.-Nr. 185984-60-5) (vgl. WO-96/37494, WO-98/25923),

sowie Präparate, welche insektizid wirksame Pflanzenextrakte, Nematoden, Pilze oder Viren enthalten.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden, Düngemitteln, Wachstumsregulatoren, Safenern oder Semiochemicals ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.



Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit Hemmstoffen vorliegen, die einen Abbau des Wirkstoffes nach Anwendung in der Umgebung der Pflanze, auf der  
5 Oberfläche von Pflanzenteilen oder in pflanzlichen Geweben vermindern.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise  
10 zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

15 Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile  
20 behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in  
25 Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetically Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff „Teile“ bzw. „Teile von Pflanzen“ oder „Pflanzenteile“ wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen  
30 oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften („Traits“), die sowohl durch kon-

ventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

5 Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive („synergistische“) Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber  
10 hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungs-  
wert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

15 Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften („Traits“) verleiht. Beispiele für  
20 solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungs-  
wert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften  
25 sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie  
30 Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Tabak und Raps besonders hervorgehoben

werden. Als Eigenschaften („Traits“) werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten, Spinnentiere, Nematoden und Schnecken durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus *Bacillus Thuringiensis* (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden „Bt Pflanzen“). Als Eigenschaften („Traits“) werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften („Traits“) werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. „PAT“-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften („Traits“) verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für „Bt Pflanzen“ seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotr® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid-tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften („Traits“).

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben an-

gegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räude milben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

10

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. *Haematopinus* spp., *Linognathus* spp., *Pediculus* spp., *Phtirus* spp., *Solenopotes* spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B. *Trimenopon* spp., *Menopon* spp., *Trinoton* spp., *Bovicola* spp.,

15

*Werneckiella* spp., *Lepikentron* spp., *Damalina* spp., *Trichodectes* spp., *Felicola* spp.

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. *Aedes* spp., *Anopheles* spp., *Culex* spp., *Simulium* spp., *Eusimulium* spp., *Phlebotomus* spp., *Lutzomyia* spp., *Culicoides* spp., *Chrysops* spp., *Hybomitra* spp., *Atylotus* spp., *Tabanus* spp., *Haematopota* spp., *Philipomyia* spp., *Braula* spp., *Musca* spp., *Hydrotaea* spp., *Stomoxys* spp., *Haematobia* spp., *Morellia* spp., *Fannia* spp., *Glossina* spp., *Calliphora* spp., *Lucilia* spp., *Chrysomyia* spp., *Wohlfahrtia* spp., *Sarcophaga* spp., *Oestrus* spp., *Hypoderma* spp., *Gasterophilus* spp., *Hippobosca* spp., *Lipoptena* spp., *Melophagus* spp.

20

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Pulex* spp., *Ctenocephalides* spp., *Xenopsylla* spp., *Ceratophyllus* spp.

25

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex* spp., *Triatoma* spp., *Rhodnius* spp., *Panstrongylus* spp.

Aus der Ordnung der Blattellidae z.B. *Blattella orientalis*, *Periplaneta americana*, *Blattella germanica*, *Supella* spp.

30

Aus der Unterklasse der Acari (Acarina) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Otobius* spp., *Ixodes* spp., *Amblyomma* spp., *Boophilus* spp., *Dermacentor* spp., *Haemophysalis* spp.,

Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

10 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und  
15 Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

20 Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitoneal u.a.), Implantate, durch nasale  
25 Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

30

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige

Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

- 5      Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

- 10      Käfer wie *Hylotrupes bajulus*, *Chlorophorus pilosis*, *Anobium punctatum*, *Xestobium rufovillosus*, *Ptilinus pecticornis*, *Dendrobium pertinex*, *Ernobius mollis*, *Priobium carpini*, *Lyctus brunneus*, *Lyctus africanus*, *Lyctus planicollis*, *Lyctus linearis*, *Lyctus pubescens*, *Trogoxylon aequale*, *Minthes rugicollis*, *Xyleborus spec.* *Tryptodendron spec.* *Apate monachus*, *Bostrychus capucins*, *Heterobostrychus*  
15      *brunneus*, *Sinoxylon spec.* *Dinoderus minutus*;  
Hautflügler wie *Sirex juvencus*, *Urocerus gigas*, *Urocerus gigas taignus*, *Urocerus augur*;  
Termiten wie *Kaloterme flavicollis*, *Cryptoterme brevis*, *Heteroterme indicola*, *Reticuliterme flavipes*, *Reticuliterme santonensis*, *Reticuliterme lucifugus*, *Mastoterme darwiniensis*, *Zootermopsis nevadensis*, *Coptoterme formosanus*;  
20      Borstenschwänze wie *Lepisma saccharina*.

- Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere  
25      und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

- 30      Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

5

Die Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

10

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittel, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

15

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

20

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

25

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

30

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralöhlhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise  $\alpha$ -Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.



Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel (gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat

oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

5 Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

10 Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

15 Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

20 Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyrifos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyfenozide, Triflumuron, Clothianidin, Spinosad, Tefluthrin,

25 sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluonid, Tolyfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

30 Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken,

Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

5 Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

10 Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflußkrebse) zusammengefaßt werden, besondere Bedeutung zu.

15 Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

20 Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis-(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-*n*-butylzinnlaurat, Tri-*n*-butylzinncchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinncchlorid, Tri-*n*-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-*n*-butylzinncfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tri-  
25 butylzinnchalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen  
30 entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere

Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie 2-*tert.*-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie Benzo[*b*]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamate, Tolyfluanid und Azole wie Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb, Fe-chelate,

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie 4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinethiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyl-distannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, *Antifouling Marine Coatings*, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

5 Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wäßrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wäßriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination  
10 mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner  
15 können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten  
20 Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen.  
25 Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

30 Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. *Buthus occitanus*.  
Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Argas persicus*, *Argas reflexus*, *Bryobia* ssp., *Dermanyssus gallinae*, *Glyciphagus domesticus*, *Ornithodoros moubat*, *Rhipi-*

cephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifera, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp.

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kaloterms spp., Reticuliterms spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysosoma pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Camponotus herculeanus*, *Lasius fuliginosus*, *Lasius niger*, *Lasius umbratus*, *Monomorium pharaonis*, *Paravespula* spp., *Tetramorium caespitum*.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Pediculus humanus capitis*, *Pediculus humanus corporis*, *Phthirus pubis*.

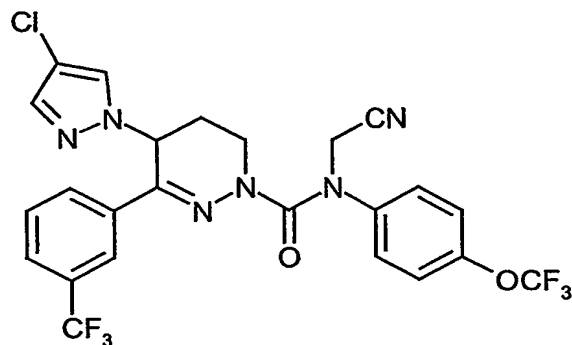
Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Cimex hemipterus*, *Cimex lectularius*, *Rhodinus prolixus*, *Triatoma infestans*.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Neo-nicotinoiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

## Herstellungsbeispiele

### Beispiel 1



5

(Verfahren (b))

0,5 g Triphosgen werden in 30 ml Methylenchlorid vorgelegt und unter Kühlen auf 0°C und unter Rühren mit einer Lösung von 1,1 g (5 mMol) 4-Trifluormethoxy-phenylaminoacetonitril in 25 ml Methylenchlorid und dann mit 0,7 ml Triethylamin tropfenweise versetzt. Die Mischung wird dann 30 Minuten bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend werden eine Lösung von 1,6 g (5 mMol) 4-(4-Chlor-pyrazol-1-yl)-3-(trifluormethyl-phenyl)-1,4,5,6-tetrahydropyridazin in 25 ml Methylenchlorid und dann 0,7 ml Triethylamin tropfenweise unter Rühren zur Mischung gegeben und die Reaktionsmischung wird 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

15 Zur Aufarbeitung wird mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgetrennt.

20 Man erhält 0,68 g (24 % der Theorie) (5 mMol) N-Cyanomethyl-4-(4-Chlor-pyrazol-1-yl)-1-(4-trifluormethoxy-phenylamino)-3-(trifluormethyl-phenyl)-carbonyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazin als amorphes Produkt.

logP (pH: 2,3): 4,22.

25 Analog zu Beispiel 1 und entsprechend der allgemeinen Beschreibung der erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel (I) hergestellt werden.



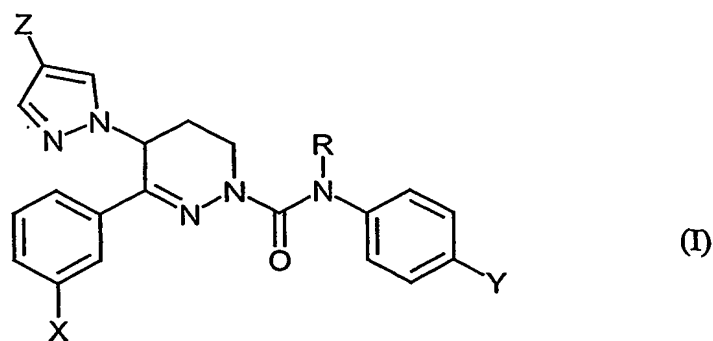


Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp.-Nr.	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
2	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	Cl	Cl	
3	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	Br	Cl	
4	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	Cl	CN	
5	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	Br	CN	
6	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CN	
7	COOCH <sub>3</sub>	Cl	OCF <sub>3</sub>	Cl	logP = 4,45 <sup>a)</sup>
8	COOCH <sub>3</sub>	Cl	OCF <sub>3</sub>	CN	logP = 3,89 <sup>a)</sup>
9	COOCH <sub>3</sub>	Cl	SCF <sub>3</sub>	CN	logP = 4,18 <sup>a)</sup>
10	CH <sub>2</sub> CN	Cl	OCF <sub>3</sub>	CN	logP = 3,60 <sup>a)</sup>
11	CH <sub>2</sub> CN	CN	OCF <sub>3</sub>	Cl	
12	CH <sub>2</sub> CN	CN	OCF <sub>3</sub>	CN	
13	CH <sub>2</sub> CN	Br	OCF <sub>3</sub>	Cl	
14	CH <sub>2</sub> CN	Br	OCF <sub>3</sub>	CN	
15	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	Cl	
16	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CN	
17	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	Cl	
18	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CN	
19	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	Cl	
20	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CN	
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	Cl	
22	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	OCF <sub>3</sub>	CN	
23	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	Cl	
24	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CN	

Bsp.-Nr.	R	X	Y	Z	Physikal. Daten
25	CH <sub>2</sub> CN	F	OCF <sub>3</sub>	Cl	
26	CH <sub>2</sub> CN	F	OCF <sub>3</sub>	CN	
27	CH <sub>2</sub> CN	Cl	OCF <sub>3</sub>	Cl	
28	CH <sub>2</sub> CN	Cl	OCF <sub>3</sub>	CN	
29	CH <sub>2</sub> CN	Cl	CF <sub>3</sub>	Cl	
30	CH <sub>2</sub> CN	Cl	CF <sub>3</sub>	CN	
31	CH <sub>2</sub> CN	CN	CF <sub>3</sub>	Cl	
32	CH <sub>2</sub> CN	CN	CF <sub>3</sub>	CN	
33	CH <sub>2</sub> CN	Br	CF <sub>3</sub>	Cl	
34	CH <sub>2</sub> CN	Br	CF <sub>3</sub>	CN	
35	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	SCF <sub>3</sub>	Cl	
36	CH <sub>2</sub> CN	CF <sub>3</sub>	SCF <sub>3</sub>	CN	

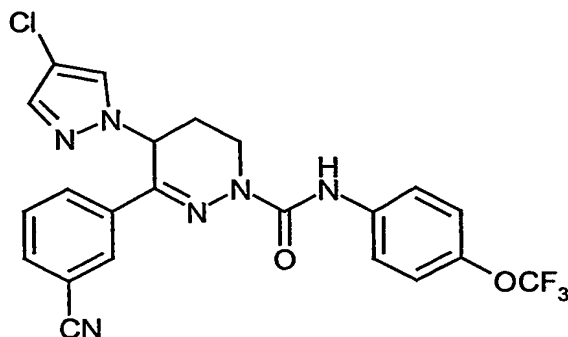
Die Bestimmung der in der Tabelle angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

(a) Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich: 0,1 % wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90 % Acetonitril - entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit a) markiert.

(b) Eluenten für die Bestimmung im neutralen Bereich: 0,01-molare wässrige Phosphatpuffer-Lösung, Acetonitril; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril - entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit b) markiert.

Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

**Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (II)****Beispiel (II-1)**

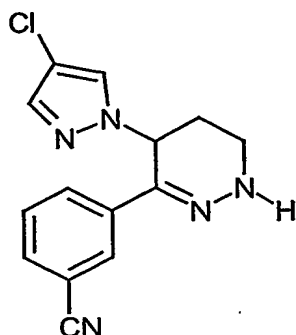
5

Zu einer Lösung von 1,27 g (4,4 mMol) 3-(3-Cyano-phenyl)-4-(4-chlor-pyrazol-1-yl)-1,4,5,6-tetrahydropyridazin in 30 ml Acetonitril tropft man bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,89 g (4,4 mMol) 4-Trifluormethoxy-phenylisocyanat in 10 ml Acetonitril und rührt die Mischung 6 Stunden bei Raumtemperatur nach. Dann wird das ausgefallene Produkt abfiltriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingengt. Den Rückstand verreibt man mit Ethanol, saugt das Produkt nach Kristallisation ab und wäscht es mit Ethanol nach.

Man erhält so 0,44 g (20 % der Theorie) 3-(3-Cyano-phenyl)-4-(4-chlor-pyrazol-1-yl)-1-(4-trifluormethoxy-phenylamino)-carbonyl-1,4,5,6-tetrahydropyridazin in Form farbloser Kristalle mit dem  $\log P$  (pH2) = 4,08 und dem Schmelzpunkt 216°C.

## Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (IV)

### Beispiel (IV-1)



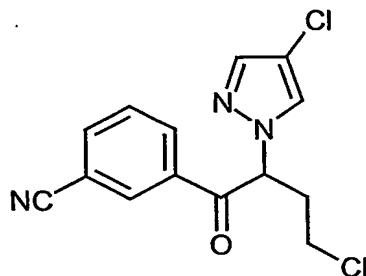
5

Zu einer Lösung von 5,3 g (17,2 mMol) 3'-Cyano-2-(4-Chlor-pyrazol-1-yl)-4-chlor-butYROphenon in 50 ml Ethanol gibt man 1,7 g (35 mMol) Hydrazinhydrat und rührt die Mischung für 16 Stunden bei Raumtemperatur. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Essigsäureethylester geschüttelt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft.

10

15

Man erhält so 3,8 g (78 % der Theorie) 3-(3-Cyano-phenyl)-4-(4-chlor-pyrazol-1-yl)-1,4,5,6-tetrahydropyridazin als farbloses Pulver mit dem  $\log P$  (pH2) = 2,29 und dem Schmelzpunkt 171°C.

**Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (IX)****Beispiel (IX-1)**

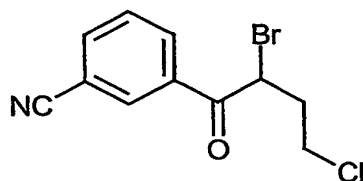
5

10

Zu einer Mischung aus 7 g (0,05 Mol) 4-Chlor-pyrazol-Hydrochlorid, 13,8 g (0,1 Mol) Kaliumcarbonat und 60 ml Acetonitril tropft man bei  $-5^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 14,3 g (0,05 Mol) 3'-Cyano-2-brom-4-chlor-butyrophenon in 20 ml Acetonitril und rührt die Mischung dann 18 Stunden bei Raumtemperatur nach. Anschließend versetzt man das Reaktionsgemisch mit Wasser und extrahiert mit Essigsäureethylester. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand verreibt man mit Isopropanol, lässt für 16 Stunden bei Raumtemperatur stehen und saugt dann das ausgefallene Produkt ab.

15

Man erhält so 3,8 g (25 % der Theorie) 3'-Cyano-2-(4-chlor-pyrazol-1-yl)-4-chlor-butyrophenon als beiges Pulver mit dem  $\log P$  ( $\text{pH}2$ ) = 2,95.

**Herstellung von Ausgangsstoffen der Formel (X)****Beispiel (X-1)**

5

Zu einer Lösung von 32,7 g (0,15 Mol) 3'-Cyano-4-chlor-butyrophenon in 150 ml Methylenchlord gibt man 0,1 g Aluminiumchlorid und tropft dann 25,6 g (0,16 Mol) Brom zu. Man rührt die Mischung für 16 Stunden bei Raumtemperatur nach und leitet dann zur Entfernung des Bromwasserstoffes Stickstoff durch das Reaktionsgemisch. Dann gibt man unter Rühren Wasser und anschließend gesättigte Natriumbicarbonatlösung zu, bis die wässrige Phase neutral ist. Jetzt wird die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand verreibt man mit Petrolether und saugt das Produkt nach Kristallisation ab.

15

Man erhält so 40,8 g (95 % der Theorie) 3'-Cyano-2-brom-4-chlor-butyrophenon als beiges Pulver mit dem logP (pH2) - 3,09.

## Anwendungsbeispiele

### Beispiel A

#### **Heliothis armigera-Test**

5

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

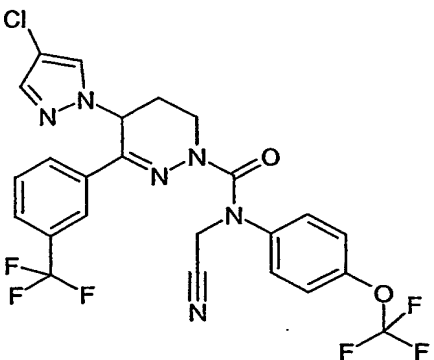
Sojatriebe (*Glycine max*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit *Heliothis armigera*-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20

Bei diesem Test zeigt z. B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 gute Wirksamkeit:

Tabelle A  
Pflanzenschädigende Insekten  
***Heliothis armigera*-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	500	100

Beispiel B**Phaedon-Larven-Test**

- 5      Lösungsmittel:            7    Gewichtsteile Dimethylformamid  
Emulgator:                    2    Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

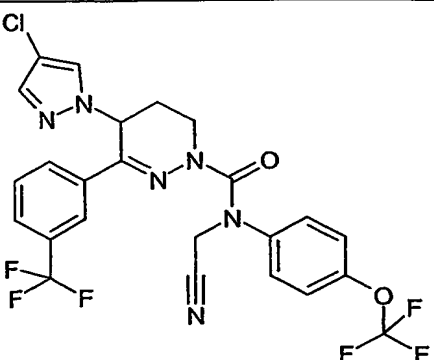
Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

- 15      Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 gute Wirksamkeit:

20

Tabelle B  
Pflanzenschädigende Insekten  
**Phaedon-Larven-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	500	100



Beispiel C**Plutella-Test**

- 5      Lösungsmittel:            7    Gewichtsteile Dimethylformamid  
       Emulgator:                2    Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

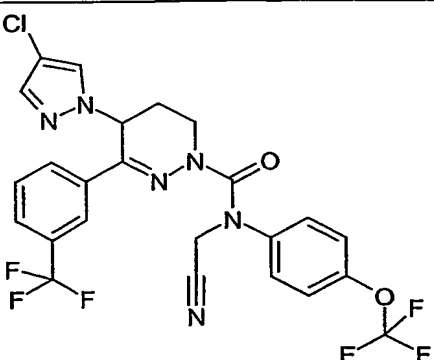
Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15      Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 gute Wirksamkeit:

20

Tabelle C  
Pflanzenschädigende Insekten  
**Plutella-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	500	100

Beispiel D**Spodoptera exigua-Test**

- 5      Lösungsmittel:      7    Gewichtsteile Dimethylformamid  
Emulgator:      2    Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

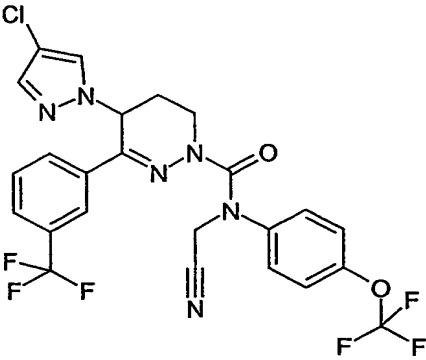
Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera exigua*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15      Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 gute Wirksamkeit:

20

Tabelle D  
Pflanzenschädigende Insekten  
**Spodoptera exigua-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	500	100

Beispiel E**Spodoptera frugiperda-Test**

- 5      Lösungsmittel:      7   Gewichtsteile Dimethylformamid  
Emulgator:      2   Gewichtsteile Alkylarylpolyglykoether

10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

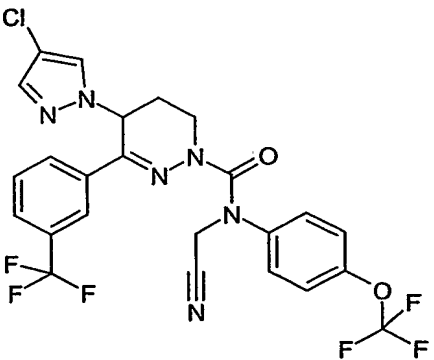
Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

15      Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigt z. B. die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 gute Wirksamkeit:

20

Tabelle E  
Pflanzenschädigende Insekten  
**Spodoptera frugiperda-Test**

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7d
	500	100

Beispiel F**Diabrotica balteata** - Test (Larven im Boden)

## Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

5

Lösungsmittel: 3 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

10

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15

Die Wirkstoffzubereitung wird innig mit dem Boden vermischt. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

20

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20% Wirkung).

Beispiel G**Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen**

- 5      Lösungsmittel:            7      Gewichtsteile  
Emulgator :                1      Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

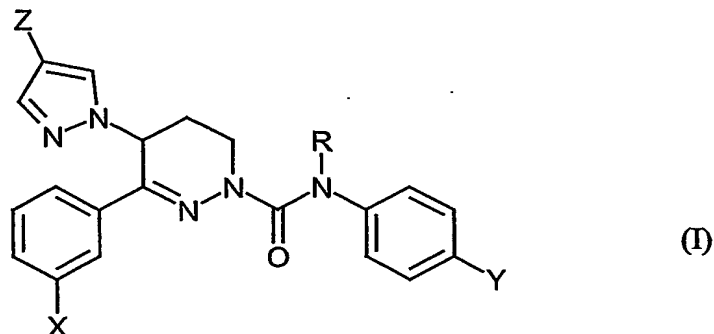
10      Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

15      Sojatriebe (*Glycine max*) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe *Heliothis virescens* besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden, 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

**Patentansprüche**

1. Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I),



in welcher

R für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkoxycarbonyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl steht,

X für Cyano, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl steht,

Y für Cyano, Halogen, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl steht, und

Z für Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Halogen, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Alkoxycarbonyl, Alkylaminocarbonyl oder Dialkylaminocarbonyl steht.

2. Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R für gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-carbonyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für Alkoxycarbonyl mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl mit jeweils 3 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Cycloalkylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht,

- 5 X für Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfinyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfonyl, wobei die Halogenalkylgruppen jeweils 1 bis 5 gleiche oder verschiedene Halogen-Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom enthalten, steht,
- 10 Y für Cyano, Halogen; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfinyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylsulfonyl, wobei die Halogenalkylgruppen jeweils 1 bis 5 gleiche oder verschiedene Halogen-Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom enthalten, steht,
- 15 Z für Wasserstoff, Hydroxy, Nitro, Cyano, Carbamoyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkylthio, wobei die Halogenalkylgruppen jeweils 1 bis 5 gleiche oder verschiedene Halogen-Substituenten aus der Reihe Fluor, Chlor und Brom enthalten; C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino-carbonyl oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-amino-carbonyl, steht.
- 20 3. Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
- R für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl,
- 25 für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor und/oder Chlor substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,
- 30 X für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl,

Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl steht,

Y für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Difluormethyl, Trifluormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl steht,

Z für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Trifluormethylthio, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl oder Dimethylaminocarbonyl steht.

4. Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

R für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, Acetyl, Propionyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor und/oder Chlor substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl steht,

X für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Methylthio, Methylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl steht,

Y für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl oder Trifluormethylsulfonyl steht,

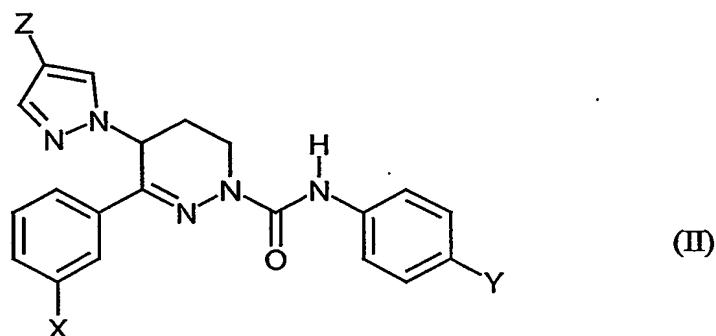
Z für Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluormethyl, Trifluormethoxy oder Trifluormethylthio steht.



5. Tetrahydropyridazin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher R für Cyanomethyl und X für Trifluormethyl steht.

6. Verfahren zum Herstellen von Tetrahydropyridazin-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

(a) Tetrahydropyridazine der Formel (II)



in welcher

X, Y und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Verbindungen der Formel (III)



in welcher

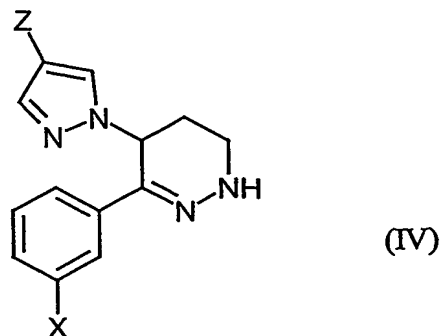
$X^1$  für Halogen oder die Gruppierung  $R-O-SO_2-O-$  steht und

R die oben angegebenen Bedeutungen hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umsetzt,

oder

(b) Tetrahydropyridazine der Formel (IV)

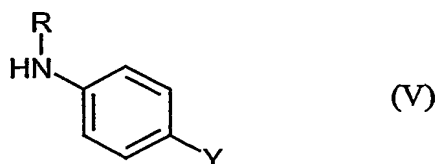


in welcher

X und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

5

mit N-substituierten Arylaminen der Formel (V)



in welcher

R und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

in Gegenwart eines reaktiven Kohlensäure-Derivates der Formel (VI)



in welcher

$X^2$  und  $X^3$  gleich oder verschieden sind und für Halogen, Alkoxy, Halogenalkoxy, Phenoxy oder Benzyloxy stehen,

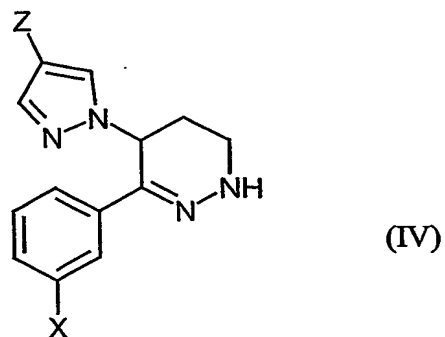
15

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungsmittel umsetzt,

20

oder

(c) Tetrahydropyridazine der Formel (IV)

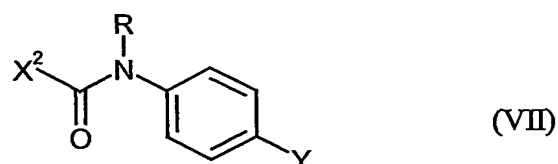


in welcher

X und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben

5

mit Carbamidsäure-Derivaten der Formel (VII)



in welcher

R, X<sup>2</sup> und Y die oben angegebenen Bedeutungen haben,

10

gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Reaktionshilfsmittel  
und gegebenenfalls in Gegenwart eines oder mehrerer Verdünnungs-  
mittel umgesetzt.

- 15      7.      Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an min-  
destens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.
8.      Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf  
20      Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
9.      Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur  
Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

10. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
- 5 11. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09122

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D403/04 A01N43/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 43 03 658 A (BAYER AG) 11. August 1994 (1994-08-11) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ---	1-11
Y	EP 0 679 644 A (BAYER AG) 2. November 1995 (1995-11-02) Anspruch 1 ----	1-11
Y	FUCHS R ET AL: "Advances in the Chemistry of Crop Protection" PESTICIDE SCIENCE, ELSEVIER APPLIED SCIENCE PUBLISHER, BARKING, GB, Bd. 50, Nr. 4, 1997, Seiten 333-337, XP002216880 ISSN: 0031-613X Seite 334; Abbildung 2 ---	1-11
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/12/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Steendijk, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 91 17983 A (DU PONT) 28. November 1991 (1991-11-28) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ----	1-11
A	EP 0 856 255 A (ROHM & HAAS) 5. August 1998 (1998-08-05) Anspruch 1 ----	1-11
P,Y	DE 101 36 066 A (BAYER CROPSCIENCE AG) 13. Februar 2003 (2003-02-13) Anspruch 1 ----	1-11
P,Y	WO 03 059887 A (ERDELEN CHRISTOPH ; FUCHS RAINER (DE); MAURER FRITZ (DE); TURBERG A) 24. Juli 2003 (2003-07-24) Anspruch 1 -----	1-11

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/09122

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4303658	A	11-08-1994	DE 4303658 A1	11-08-1994
			AU 5999594 A	29-08-1994
			WO 9418174 A1	18-08-1994
			EP 0683770 A1	29-11-1995
			JP 8506329 T	09-07-1996
EP 0679644	A	02-11-1995	DE 4414974 A1	02-11-1995
			AU 1642595 A	09-11-1995
			BR 9501813 A	23-04-1996
			CN 1113238 A	13-12-1995
			EP 0679644 A1	02-11-1995
			JP 7304749 A	21-11-1995
WO 9117983	A	28-11-1991	AU 7884691 A	10-12-1991
			CN 1057258 A	25-12-1991
			DE 69122865 D1	28-11-1996
			DE 69122865 T2	27-03-1997
			EP 0530264 A1	10-03-1993
			JP 3030081 B2	10-04-2000
			JP 5507087 T	14-10-1993
			MX 25717 A	01-11-1993
			WO 9117983 A1	28-11-1991
			US 5591729 A	07-01-1997
			US 5380718 A	10-01-1995
			ZA 9103549 A	30-12-1992
EP 0856255	A	05-08-1998	CA 2227511 A1	30-07-1998
			EP 0856255 A2	05-08-1998
			JP 10212208 A	11-08-1998
			SG 72781 A1	23-05-2000
			US 5855654 A	05-01-1999
DE 10136066	A	13-02-2003	DE 10136066 A1	13-02-2003
			WO 03010162 A1	06-02-2003
WO 03059887	A	24-07-2003	DE 10201544 A1	31-07-2003
			WO 03059887 A1	24-07-2003